

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИМЕТ РАН

академик К.А. Солнцев



«30» сентября 2017 г.

Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова

Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

на диссертацию В.Б.Барановской

«Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02. - аналитическая химия

Диссертация В.Б.Барановской посвящена развитию одного из наиболее важных сегментов неорганического анализа - аналитической химии высокочистых веществ и возвратного сырья на основе редких и благородных металлов. Эти материалы и их прекурсоры являются фундаментальной основой для создания современных функциональных материалов — полупроводников, магнитных материалов, сверхпроводников, наноматериалов и многих других, составляющих неотъемлемую часть научно- технического прогресса. Качество этих материалов определяется в первую очередь их химическим составом, к которому предъявляются исключительно высокие требования, а они, в свою очередь, трансформируются в соответствующие требования к методам аналитического контроля. Несмотря на большие успехи в совершенствовании методов аналитического контроля веществ и материалов, многие проблемы в

этой области остаются нерешенными или решенными неудовлетворительно – это касается перечня определяемых компонентов, чувствительности и точности анализа, его производительности и стоимости, стандартизации и метрологического обеспечения.

Поэтому докторскую диссертацию В.Б.Барановской, направленную на кардинальное повышение научно-технического уровня методов аналитического контроля высокочистых редких и благородных металлов, их возвратного (техногенного и вторичного) сырья, совершенствование научных основ этих методов, разработку и метрологическую аттестацию комплекса аналитических методик, следует признать чрезвычайно актуальной.

Диссертация изложена на 330 страницах, состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и четырех приложений (отдельный том).

Рассмотрим эти разделы работы последовательно.

Введение традиционно посвящено вопросам актуальности работы, ее целям и задачам. Автор отмечает масштабы и многообразие проблемы аналитического контроля производства редких и благородных металлов, высокие требования к их качеству, несоответствие возможностей существующих методов анализа достигнутому уровню технологии и применения. На кардинальное уменьшение этого несоответствия направлена рецензируемая диссертационная работа. Следует сразу отметить обоснованный выбор основных объектов исследования – высокочистых веществ и возвратного сырья. Эти, казалось бы, полярные по своим свойствам, составу и требования к качеству материалы позволяют продемонстрировать универсальные возможности предлагаемого автором диссертации методологического подхода – рационального комбинирования аналитических методов.

Первая часть Главы 1 посвящена проблемам современной аналитической химии редких и благородных металлов. В этом разделе охарактеризованы основные сферы и масштабы применения этих металлов,

их сплавов и соединений, а также требования к их качеству. Следует отметить рациональный объем и структуру представленной информации. Раздел заканчивается характеристикой возможностей и ограничений существующих методов анализа – титриметрических, фотометрических, электрохимических, атомно-спектральных, рентгеноспектральных, ядерно-физических. Особое внимание уделено стандартизованным методам анализа (Таблицы 1.2 и 1.3), которые наиболее широко используются в исследованиях и производстве.

Заслуживают внимания представления автора о развитии аналитической химии высокочистых редких и благородных металлов (раздел 1.2.3). В этом разделе классифицированы по сложности группы определяемых элементов в процессе диагностики полного примесного состава вещества, названы наиболее перспективные методы анализа (масс-спектрометрия, атомная спектрометрия, ядерно-физические методы), выявлены принципиальные ограничения аналитических возможностей разных методов, показана особая роль методов концентрирования и метрологии в аналитической химии высокочистых веществ.

Вторая часть главы 1 посвящена возвратному сырью редких металлов как объекту аналитического контроля. Такое детальное рассмотрение данной проблемы проведено впервые. В данном разделе рассмотрены терминологические вопросы, классификация возвратного сырья, типовой состав отдельных видов сырья, существующие методы пробоподготовки и анализа, детально рассмотрены методы разделения и концентрирования, выбраны перспективные методы анализа – рентгеновская флуоресценция, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия. На основании данной информации сделаны обоснованные заключения о перспективах развития работ по аналитическому контролю возвратного сырья.

Отмечая высокий уровень раздела по аналитическому контролю возвратного сырья считаем необходимым сделать следующее замечание.

По ряду вопросов представлена избыточная информация, которая осложняет понимание наиболее важных деталей проблемы и выбор конкретных перспективных решений. Речь идет о таблицах - 1.5 «сводная информация по содержанию металлов в возвратном сырье (13 страниц), 1.7 «Способы концентрирования благородных металлов (4 страницы), 1.9 Методы концентрирования токсичных элементов (5 страницы). Такая информация была бы полезна для монографии, а в диссертации объем ограничен, и автору наверняка пришлось отказаться от описания ряда интересных экспериментальных разработок. В этом же разделе отметим и ряд терминологических несоответствий, например, методы и способы концентрирования, вторичное и техногенное сырье. В целом, первая глава представляет собой всестороннее описание состояния и проблем аналитической химии высокочистых редких и благородных металлов, а также возвратного металлосодержащего сырья. Автором при написании этой главы использованы современные литературные и нормативные источники, проведено обобщение и критическое рассмотрение этой информации, что позволило автору четко и обоснованно сформулировать задачи диссертационного исследования.

В качестве главной цели диссертации В.Б.Барановская выбрала комбинирование предварительно ею разработанных (или усовершенствованных) методов анализа и пробоподготовки с получение синергетического эффекта. Таким эффектом автор считает увеличение числа определяемых компонентов, межметодный контроль правильности анализа, повышение точности и чувствительности. Эти показатели автор считает аддитивной составляющей синергетического эффекта, получаемой непосредственно в аналитической лаборатории. Кроме того, дополнительный эффект достигается у потребителя новой аналитической информации. Так, благодаря достижению определенного уровня чистоты веществ и материалов, подтвержденного применением комбинации методов, обеспечивается, например, возможность использования данного объекта в

качестве эталона, полупроводника, лазера и других видов функциональных материалов. В следующих главах развит и практически реализован этот методологический подход.

Вторая глава посвящена описанию общего подхода к комбинированию аналитических методов и разработке алгоритмов комбинирования аналитических методов. В таблице 2.1 обобщена исчерпывающая информация о методах, приборах и объектах исследования и аналитических характеристиках. В качестве примера комбинирования методов для решения конкретной задачи выбрана комбинированная методика определения примесей в высокочистых оксидах редкоземельных металлов. Продемонстрированы спектры, интерференции, выбранная схема анализа, оценка бюджетов неопределенности результатов, приведены достигнутые метрологические характеристики. На этом экспериментальном материале показана практическая реализация подхода к комбинированию методов и оценен достигнутый синергетический эффект. Следует отметить, что все выводы сделаны на большом объеме экспериментального материала.

Далее в качестве другого объекта анализа выбрано возвратное сырье редких и благородных металлов. В этом случае требования к анализу отличаются от таковых для высокочистых веществ – необходимо определять ценные компоненты, сопутствующие и токсичные. Автор обоснованно уделяет основное внимание таким методам как атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно - эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой и их комбинированию с методами разложения, разделения и концентрирования.

Этот раздел также характеризуется обилием экспериментального материала, разнообразием видов вторичного и техногенного сырья, что существенно повышает доверие к обоснованности и достоверности результатов исследования. Во всех случаях автор демонстрирует схемы комбинирования методов и достигаемый в результате этого синергетический эффект.

Вторая глава завершается обобщением предложенного подхода в виде детально разработанных алгоритмов комбинирования методов химической диагностики с оценкой синергетического эффекта. Этот материал очень трудоемок, составлен чрезвычайно скрупулезно и заслуживает специального одобрения.

В следующих главах излагаются наиболее важные примеры использования разработанных методов и подходов в аналитической химии редких и благородных металлов.

Третья глава диссертации посвящена важному и малоисследованному сегменту аналитической химии – метрологической прослеживаемости. Дело в том, что химический анализ является специфическим видом измерений, который называют химическими и, чаще, аналитическими измерениями. Поэтому любая методика количественного анализа содержит в своем составе метрологический раздел с описанием основных метрологических характеристик данной методики – точности, правильности, прецизионности, пределов обнаружения и определения и др. Но оценка одной из основных метрологических характеристик – так называемой метрологической прослеживаемости к эталону до сих пор не является канонической в метрологии. Это связано с тем, что в соответствии с Международной системой единиц СИ выбраны семь основных, шесть из которых имеют свои реальные эталоны или эталоны в виде фундаментальных физических констант. И только одна единица количества вещества – моль, – пока не имеет своего эталона. Поэтому в аналитической химии, для которой именно моль является основной единицей физической величины, применяют компромиссные подходы, используя в качестве единицы величины килограмм (масса), метр (длина) или применяя специальные приемы, такие как межлабораторные сличения, особо точные методы анализа и некоторые другие. Наиболее перспективным способом оценки метрологической прослеживаемости является применение в качестве эталонов простых высокочистых веществ, которые выполняют роль индивидуальных молей. Но

для этого требуется максимально полная оценка химической чистоты вещества с высокочувствительным определением практически всех элементов – примесей. Наиболее пригодным для решения этой сложной задачи оказался подход комбинирования методов, предложенный и развитый в диссертации В.Б.Барановской. Она выбрала 40 высокочистых веществ из коллекций институтов Химии высокочистых веществ РАН и Гиредмет, оценила однородность выбранных образцов, провела серию межлабораторных сличений с участием наиболее авторитетных отечественных лабораторий. После этих процедур образцы прошли метрологическую аттестацию и получили статус стандартных образцов, которые могут быть использованы в качестве первичных эталонов сравнения в цепочке метрологической прослеживаемости.

По своей новизне, фундаментальному значению, надежности аттестации данный раздел работы заслуживает самой высокой оценки.

Заключительная четвертая глава диссертации посвящена разработке комбинированных методик анализа высокочистых веществ и металлосодержащего возвратного сырья. Это самая трудоемкая часть работы. Всего разработано 18 индивидуальных методик с улучшенными метрологическими характеристиками и 3 комбинированные методики на их основе, сочетающие достоинства исходных методик. Все методики разработаны с учетом требований отечественных и международных стандартов, прошли метрологическую аттестацию. Информация о возможностях методик (перечень определяемых компонентов, комбинируемые методы, метрологические характеристики) удачно размещена в таблицах. Приведен большой экспериментальный материал по контролю правильности полученных результатов.

Главу 4 завершает краткий, но убедительный раздел по нестандартному применению разработанных методов для контроля качества золошлаковых отходов тепловых электростанций, утилизация которых является задачей государственного значения.

В заключении автор приводит информацию о практическом применении результатов работы в Испытательном аналитико-сертификационном центре института Гиредмет, Эколого-аналитическом и сертификационном центре «Ансертэко» при НИТУ МИСиС, Щелковском заводе вторичных драгоценных металлов.

Выводы по диссертации сформулированы обоснованно, лаконично, с охватом наиболее важных результатов работы.

По результатам диссертации опубликовано 27 статей в высокорейтинговых журналах, рекомендованных ВАК, получены 4 патента на изобретения, опубликовано более 60 тезисов докладов в сборниках научных трудов конференций, семинаров, симпозиумов, съездов.

Все разделы диссертации изложены четко и понятно, написаны хорошим русским языком, показано место каждого метода анализа. Автор продемонстрировала глубокое понимание большого набора различных методов анализа. Эксперименты выполнены на высоком научном уровне. Однако в работе столь большого масштаба трудно обойтись без отдельных замечаний, из которых отметим следующие.

Ранее отмечалось, что главным практическим итогом работы являются методики анализа, эти методики аттестованы. Но для широкого применения желательна их стандартизация, тем более, что методики, действующие до настоящей работы, были оформлены в виде государственных стандартов (ГОСТов).

Одним из этапов аналитического контроля является пробоотбор. Хотя эта операция не входила в перечень исследований настоящей работы, следовало бы обсудить ее современное состояние и влияние на достоверность полученных результатов.

То же следует сказать о газообразующих примесях. Они не входили в тему работы, но следовало указать, как они учитывались при оценке чистоты исследованных материалов.

Несколько замечаний по терминологии: автор называет простыми веществами ряд соединений, состоящих из различных видов атомов: карбид ванадия, оксиды гадолиния, гольмия, церия, вольфрама и другие.

Для концентрирования благородных металлов соискатель предлагает использовать сорбент-комплексобразователь ЭДК. Не очень подробно обосновано применение этого сорбента в сравнении с уже существующими. Возможно ли, меняя условия, проводить дифференцированное выделение различных платиновых металлов? Производится ли указанный сорбент в промышленных масштабах? Оценивается селективность и избирательность сорбента. Не совсем понятно, чем отличаются эти термины.

Не показана реальность задачи переработки ОАК при содержании платиновых металлов в них менее 0,01%.

И, наконец, завершить столь масштабное исследование полезно было бы кратким описанием дальнейших перспектив предложенного подхода.

Все эти замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации в целом и, скорее, являются пожеланиями соискателю ученой степени на будущее.

Разработанные автором положения и методики рекомендуется использовать в работе аналитических лабораторий научно-исследовательских (ИХВВ РАН, ВИМС, Гиредмет), и образовательных организаций (НИТУ МИСиС), а также предприятий редкометаллической промышленности и предприятий производства благородных (драгоценных) металлов (Щелковский завод вторичных драгоценных металлов, Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов и др.).

Автореферат отражает содержание диссертации.

В целом, диссертация В.Б.Барановской является **научно-квалификационной работой, в которой комплекс выполненных автором исследований можно квалифицировать как решение актуальной научной проблемы в области аналитической химии, имеющей важное хозяйственное значение** – разработаны научные основы комбинированных

методов аналитического контроля высокочистых веществ и возвратного сырья на основе редких и благородных металлов; разработан методологический подход к использованию высокочистых веществ в качестве первичных эталонов в неорганическом анализе, в том числе созданы и аттестованы стандартные образцы высокочистых веществ; разработан и применен на практике комплекс комбинированных методик анализа с улучшенными метрологическими характеристиками.

Выполненное В.Б.Барановской исследование соответствует паспорту специальности 02.00.02- аналитическая химия по формуле и областям исследований (п.2,4,6,18,19)

Таким образом, по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных результатов представленная диссертационная работа соответствует критериям, установленным п.9 и п.14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени, а ее автор В.Б.Барановская достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02- аналитическая химия.


Отзыв рассмотрен на совместном заседании лабораторий диагностики материалов №17 и аналитической лаборатории №6 ИМЕТ РАН (Протокол № 1 от 26 января 2017 г.).

Председатель заседания, заведующий аналитической лабораторией, д.т.н.



Е.К. Казенас.

Секретарь заседания, к.т.н



А.В. Алпатов

Сведения о ведущей организации
 по диссертационной работе Барановской Василисы Борисовны на тему
 «Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии
 высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья»
 представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
 по специальности 02.00.02 — аналитическая химия

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИМЕТ РАН
Почтовый индекс, адрес организации	119334, г. Москва, Ленинский проспект, д.49
Веб-сайт	http://www.imet.ac.ru
Телефон	+7 (499) 135-20-60
Адрес электронной почты	imet@imet.ac.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Табаков Я.И., Григорович К.В., Мансурова Е.Р. Определение свободного азота в углеродистых сталях методом высокотемпературной экстракции в токе несущего газа // Металлы, 2016, №4, с. 27-31 2. P.V. Krasovskii, A.V. Samokhin, A.A. Fadeev, N.V. Alexeev, Thermal evolution study of nonmetallic impurities and surface passivation of Cu nanopowders produced via a DC thermal plasma synthesis // Advanced Powder Technology 27 (2016) 1669–1676. 3. Simonyan L.M., Zhuravleva O.E., Khil'ko A.A. The use of plasma-arc for extraction of zink and lead from the steelmaking dust // Journal of Chemical Science and Technology, 2015, v. 4, №1, p. 1-7 4. Григорович К.В., Алпатов А.В., Румянцев Б.А., Касимцев А.В., Табачкова Н.Ю., Юдин С.Н., Скрылева Е.А. Содержание и формы присутствия лёгких элементов в наноразмерных порошках карбида титана // Неорганические материалы, 2015, том 51, №5, с. 1-9. 5. Krasovskii P.V., Malinovskaya O.S., Samokhin A.V., Blagoveshchenskiy Y.V., Kazakov V.A., Ashmarin A.A. XPS study of surface chemistry of tungsten carbides nanopowders produced through DC thermal plasma/hydrogen annealing process // Applied

Surface Science, v. 339, 2015 june, p. 46-54.

6. Григорович К.В., Алпатов А.В., Румянцев Б.А., Касимцев А.В., Юдин С.Н., Логачёва А.И., Свиридова Т.А. Исследование форм присутствия и содержания лёгких элементов в мелкодисперсных порошках интерметаллида Nb_3Al // Перспективные материалы, 2015, №11, с. 79-87.

7. Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков, В.А. Волченкова, Г.К. Астахова, О.А. Овчинникова. Давления паров молекул и атомов кислорода при диссоциации оксидов. Физика и химия обработки материалов, 2016. №2, с.78-82.

8. Волченкова В.А., Казенас Е. К., Гончаренко Т.В., Кряжков И.И., Овчинникова О.А. Определение содержания примесей в порошках пентаоксида ванадия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Цветные металлы. 2012, №5, с.23-28.

9. Сиротинкин В.П., Буш А. А., Каменцев К.Е., Хьеу Ши Дау, Яковлев К.А., Тищенко Э. А. «Рентгенодифракционное исследование кристаллов $LiCu_2O_2$ с добавками атомов серебра» / Кристаллография, 2015, т. 60, № 5, с. 725-729.

10. Шикина Н.Д., Волченкова В.А., Бычкова Я.В., Тагиров Б.Р. Экспериментальное изучение растворимости бадделеита $(Zr,Hf)O_2$ в кислых водных растворах при 75 и 450°C и Zr/Hf отношение в области преобладания гидроксо- (75°C) и хлоридных (450°C, 1 кбар) комплексов. Экспериментальная геохимия, 2014, Т2, №3, с.362-366.

11. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Пенькова О.И., Аладьев Н.А., Волченкова В.А., Куцев С.В., Шворнева Л.И. Модифицированные композиты системы $Al_2O_3 - (Ce-TZP)$ как материалы медицинского назначения. Перспективные материалы. 2016, №1, с.32-38.

12. Михайлова А.Б., Сиротинкин В.П., Федотов М.А., Корнеев В.П., Шамрай В.Ф., Коваленко Л.В. Количественное определение содержания маггемита и магнетита в их смесях рентгено-дифракционными методами. Материаловедение, 2015, №9, с. 36-41.

Директор ИМЕТ РАН,
академик РАН

«28» ноября 2016 г.



К.А.Солнцев